

**BORATES CYCLIQUES PREPARES A PARTIR DES ACIDES SHIKIMIQUE ET QUINIQUE
ET DE LEURS ESTERS METHYLIQUES - STRUCTURE ET STABILITE EN SOLUTION DANS L'EAU**

Evelyne Delfourne^a, Jacqueline Véronique^a, Liliane Gorrichon^a,
Aurélio Munoz^b, Lydia Lamandé^b

a - URA au CNRS n° 471, b - URA au CNRS n° 454

Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex (France)

(Received in Belgium 9 February 1989)

Summary : Interactions between boric acid and shikimic acid and quinic acid or (and) its methyl esters, have been studied by means of ¹¹B and ¹³C NMR, in aqueous solution, and in presence of potassium hydroxyde. Monocyclic and spiranic borates have been isolated allowing a better understanding of the equilibria which take place.

Résumé : Les interactions entre l'acide borique et les acides shikimique et quinique ou (et) leurs esters méthyliques, ont été étudiées au moyen de la RMN ¹¹B et ¹³C, en solution aqueuse et en présence d'hydroxyde de potassium. Des borates monocycliques et spiranniques ont été isolés, permettant ainsi une meilleure compréhension des équilibres qui s'établissent.

I - INTRODUCTION

Le shikimate 3-phosphate **2** et le shikimate énoypyruvate-3 phosphate **3** sont des métabolites d'un processus de biosynthèse conduisant à la formation des acides aminés aromatiques **1**. Cette voie de biosynthèse, encore appelée "voie de l'acide shikimique", est spécifique des microorganismes et des végétaux. Les mécanismes enzymatiques mis en jeu continuent à être étudiés et suscitent un vif intérêt, en relation avec la définition de produits phytosanitaires **2**.

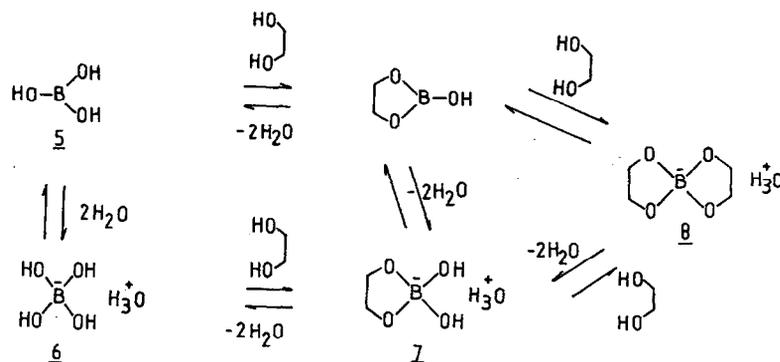
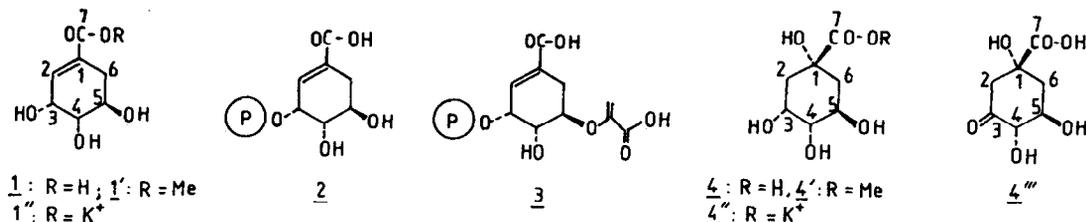
Il nous a paru intéressant de préparer des dérivés borés à partir des acides shikimique **1** et quinique **4**, ou de leurs esters méthyliques **1'**, **4'**. L'acide quinique n'appartient pas à la voie de l'acide shikimique et son métabolisme est encore mal connu.

Si des synthèses de composés phosphorés continuent à être proposées **3**, aucune étude sur les analogues borés n'a été, à notre connaissance, décrite. Leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, comme analogues de substrats, pourraient s'avérer particulièrement intéressantes. On sait, que des borates spiranniques de molécules complexes, telles que l'aplasomycine peuvent être des antibiotiques **4**.

Les composés monocycliques ou spiranniques du bore formés à partir de molécules polyhydroxylées sont connus depuis le début du siècle **5**. Ils sont responsables de l'acidité et de la conductivité des solutions aqueuses des mélanges d'acide borique et de molécules polyhydroxylées comme les hydroxyacides ou les polyphénols **5**. Des études récentes, basées notamment sur la RMN ¹¹B ont mis en évidence l'existence d'équilibres (schéma 1) **6**, **7**.

Van Duin et coll. ont étudié de façon systématique, les interactions entre des al-

ditols ou (et) des acides polyols, et l'acide borique, en solution dans l'eau, à différents pH. Grâce à la RMN ^{11}B , ils ont mis en évidence les espèces chimiques présentes, formées à partir des différents enchainements possibles ⁷. Cependant, ils n'ont pas cherché à les isoler. Il faut convenir que la présence de plusieurs groupements hydroxyle multiplie les possibilités réactionnelles, avec la formation possible de plusieurs isomères.



SCHEMA 1

De nombreux borates, obtenus à partir d'alditols ont été décrits dans des mémoires se rapportant à des travaux effectués avant l'avènement de la RMN, seule technique capable de reconnaître, en solution, les structures ⁵. C'est ainsi que plus tard l'utilisation conjuguée de la RMN de ^{11}B et ^{13}C a permis de déterminer les enchainements reliant le bore à des molécules polyhydroxylées comme les acides citrique et tartrique ⁸.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier par les mêmes techniques les interactions de l'acide borique $\underline{5}$ avec les acides shikimique $\underline{1}$ et quinique $\underline{4}$ ou (et) leurs esters méthyliques $\underline{1'}$ et $\underline{4'}$, en solution dans l'eau, en présence de potasse, et suivant différentes stoechiométries (tableaux 1-4). Dans tous les cas nous avons cherché à isoler les espèces chimiques présentes.

II - RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre de RMN ^{11}B des mélanges d'esters $\underline{1'}$ ou (et) $\underline{4'}$ d'acide borique et de potasse, en solution dans l'eau, présente, de façon générale, trois signaux : deux centrés autour de $\delta = 6$ et $9,5 (\pm 0,5)$ et un troisième dont le δ varie suivant la stoechiométrie, de 15,3 à 19,9 (tableaux 1-2). Les mélanges d'acide borique et d'acide shikimique ou (et) d'aci-

de quinique présentent des spectres analogues avec, cependant, des différences dans les intensités relatives des différents signaux.

D'après les valeurs de la littérature, les deux premiers pics sont attribuables respectivement à des adduits de type 1 et 2 (schéma 1). Quant au troisième, il correspond, à priori, à un ester acyclique de l'acide borique ou à l'acide borique lui-même ⁹. La fluctuation de sa position de 15,3 à 19,6, suivant les proportions des réactifs (tableau 1) peut être liée à l'équilibre entre l'acide borique 5 et l'anion 6. Pour aller dans ce sens, l'augmentation de la quantité de potasse entraîne sa disparition au profit d'un singulet à $\delta = 2,2$, attribuable à ce dernier anion (tableau 1, exp. c,e) ⁷.

Tableau 1 : Spectres de RMN ¹¹B des mélanges (H₃BO₃/1 ou 1'/KOH) (sol. H₂O)

Exp.	Stoechiométrie	<u>1</u>	$\delta^{11}\text{B}$	<u>1'</u>	Attribution
a	1/2/2	6,3			<u>7a</u>
		9,6			<u>8a</u>
		18,3			<u>9</u> \leftrightarrow (<u>5</u> + <u>1</u>) \leftrightarrow <u>6</u>
b	1/2/3	10,0			<u>8a</u>
		19,9			<u>9a</u>
c	1/2/4	2,2			<u>6</u>
		5,9			<u>7a</u>
		9,7			<u>8a</u>
d	1/1/1		5,9		<u>7a</u>
			9,8		<u>8a</u>
			18,4		<u>9</u> \leftrightarrow (<u>5</u> + <u>1</u>) \leftrightarrow <u>6</u>
		19,5	-		<u>9</u>
e	1/1/2	-	2,2		<u>6</u>
		5,9	5,9		<u>7a</u>
		9,5	9,4		<u>8a</u>
		16,4	-		<u>9</u> \leftrightarrow (<u>5</u> + <u>1</u>) \leftrightarrow <u>6</u>
f	1/2/1		6,1		<u>7a</u>
			9,6		<u>8a</u>
		19,6	19,5		<u>9</u>

La différence entre les spectres des mélanges effectués à partir des esters de méthyle et de l'acide libre, peut s'expliquer par la saponification de la fonction ester par la potasse. Nous avons vérifié sur les esters 1' et 4' qu'elle intervenait rapidement, à la température ambiante. Cette saponification libère du méthanol qui peut entrer en compétition avec l'acide (ou son ester méthylique non saponifié) pour estérifier l'acide borique, modifiant ainsi la stoechiométrie initiale de la réaction.

Tableau 2 : Spectres de RMN ^{11}B des mélanges ($\text{H}_3\text{BO}_3/4$ ou $(4')$)/KOH) (sol. H_2O)

Exp.	Stoechiométrie	$\delta^{11}\text{B}$	Attribution
g	1/1/1	6,4 9,8 15,3	$\frac{7b}{8b}$ $10 \rightarrow (5 + 4') \rightarrow 6$
h	1/1/2	6,3	$7b$
i	1/2/1	6,6 10,3 19,5	$\frac{7b}{8b}$ 10
j	1/2/1	(10,3)	$8b$
k	1/2/0	9,8 19,7	$\frac{8b}{10}$ $10 \rightarrow (5 + 4') \rightarrow 6$

La cyclisation sur l'atome de bore qui conduit aux borates 7, 8, peut se faire par l'intermédiaire des atomes d'oxygène 4,5 ou 3,4. Cependant, l'enchaînement 3,4 pourrait être privilégié, compte-tenu de la disposition en *cis* des deux hydroxyles. On sait que les dioxolanes formés à partir de l'acide shikimique ou de son ester méthylique et des réactifs carbonylés, sont élaborés dans tous les cas, à partir de ces deux atomes d'oxygène ¹⁰. Avec l'acide quinique 4, il faut envisager également des composés formés par l'intermédiaire de l'enchaînement α -hydroxyacide.

- Composés formés à partir de l'acide shikimique 1 :

Les borates 7a, 8a n'ont pas été isolés purs, les fractionnements des solutions des réactions a, b, c, e conduisant toujours à des mélanges de ces deux composés.

Les spectres de RMN ^{11}B des solutions d'acide shikimique, placé dans les conditions d, f (tableau 1) présentent un seul signal à $\delta = 19,5$ attribuable à l'acide borique ou à ses esters acycliques ⁹. La seconde attribution nous paraît la plus vraisemblable. On comprendrait mal en effet, que l'acide borique ne réagisse pas sur l'acide shikimique dans les conditions d, f alors qu'il est entièrement estérifié dans les conditions a, b, c, e. Des microcristaux brillants ont été isolés par reprécipitation par l'acétone, leur composition élémentaire est compatible avec un dihydrate de borane de type 9 (schéma 3), élaboré à partir d'un atome de bore et de deux restes d'acide shikimique partiellement salifiés, comme en témoigne le spectre IR avec deux bandes d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ à 1700 et 1560 cm^{-1} attribuables respectivement à des fonctions acide carboxylique et carboxylate.

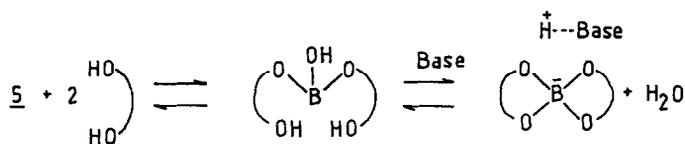
Le spectre de RMN ^{13}C (tableau 3), n'apporte pas d'informations particulières. On n'observe que de légères modifications sur les valeurs de δ , par rapport aux produits de départ 1 et 1', alors que l'influence d'un groupe -O-B-, spécifiquement lié à l'un des carbones C_3 , C_4 , C_5 aurait dû entraîner un changement d'au moins 2 ppm. Ces phénomènes pourraient s'expliquer par des équilibres rapides, à l'échelle de la RMN, entre plusieurs isomères

res 2 - selon la nature de l'enchaînement $C_n-O-B-O-C_n$ ($C_n = C_3, C_4, C_5$). Des réactions d'échange, en particulier entre les positions C_3 et C_4 sont effectivement connues dans le cas de dérivés phosphorés de l'acide shikimique ³. Elles pourraient avoir pour résultat de moyenniser les déplacements chimiques de ces atomes de carbone les rendant peu différents de ceux observés pour l'acide shikimique libre ou salifié. Il en serait de même si le(s) composé(s) 2 étaient en équilibre avec l'acide borique et les composés 1 et 1''.

Sans pouvoir conclure, en l'absence de rayons X, à la structure exacte du dérivé isolé l'existence de borane(s) alicyclique(s) arbitrairement représenté(s) par la formule 2 peut être envisagée (schéma 3). De tels composés ont été déjà isolés au cours des réactions de l'acide borique avec le méthyl-3 pyrocatechol ou l'acide α -hydroxyisobutyrique ⁸. Sous l'action des bases ils se transforment en spirannes (schéma 2) ⁸. Nous pensons que le composé 2 tiendrait un rôle comparable, en solution dans l'eau.

Tableau 3 : Déplacements chimiques en RMN ¹³C des composés 1, 1', 1'' et 2 (D₂O)

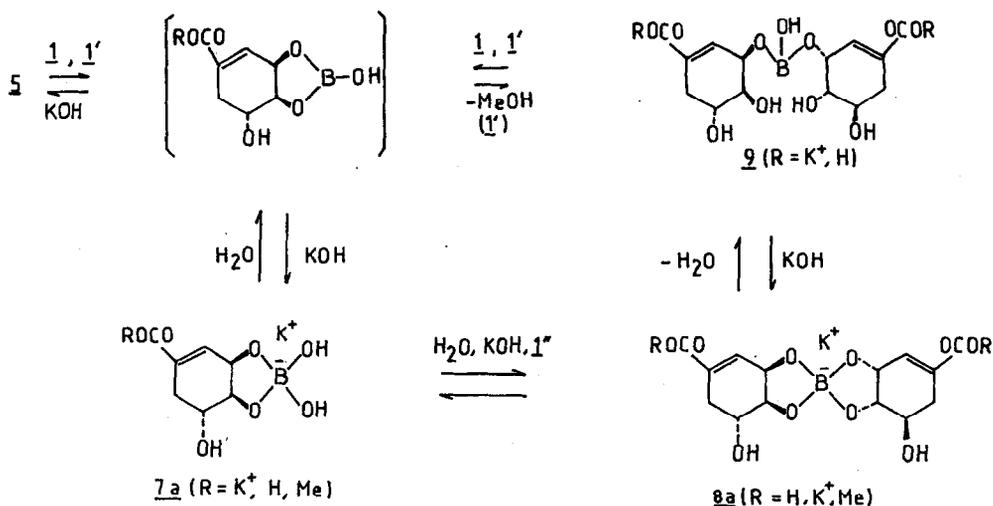
<u>1</u>	<u>1'</u>	<u>1''</u>	<u>2</u>	attribution
169,9	168,7	174,4	non observé	C ₇
137,0	137,0	131,4	133,5	C ₂
129,6	129,3	135,1	132,8	C ₁
70,9	71,0	71,8	71,5	C ₄
66,3	66,0	66,7	66,6	C ₃
65,6	66,4	66,1	65,9	C ₅
	52,3			CH ₃
30,2	30,2	32,3	31,7	C ₆



SCHEMA 2

- Borates 7b, préparés à partir de l'acide quinique 4 ou de son ester 4'.

A partir de la solution aqueuse du mélange équimoléculaire d'ester 4' et d'acide borique, en présence de deux molécules de potasse (exp h), et présentant un seul signal en RMN ¹¹B à $\delta = 6,3$ (tableau 2) une poudre microcristalline a été isolée. Son spectre de RMN ¹¹B, en solution dans D₂O, consiste encore en un seul pic à $\delta = 5,3$. Le spectre de RMN ¹H exempt du signal des protons méthoxyle, montre que la fonction ester a été saponifiée. Le spectre IR va dans ce sens avec la présence d'une large bande d'absorption $\nu_{C=O}$ à 1600 cm⁻¹ compatible avec un ion carboxylate. Ces résultats sont compatibles avec la structure 7b, qui est confirmée par l'analyse élémentaire (schéma 4). Il est possible d'écarter un composé élaboré à partir de l'enchaînement α -hydroxyacide qui aurait présenté dans son spectre IR une bande d'absorption $\nu_{C=O}$ à 1730-1750 cm⁻¹ et non à 1600 ⁸.



SCHEMA 3

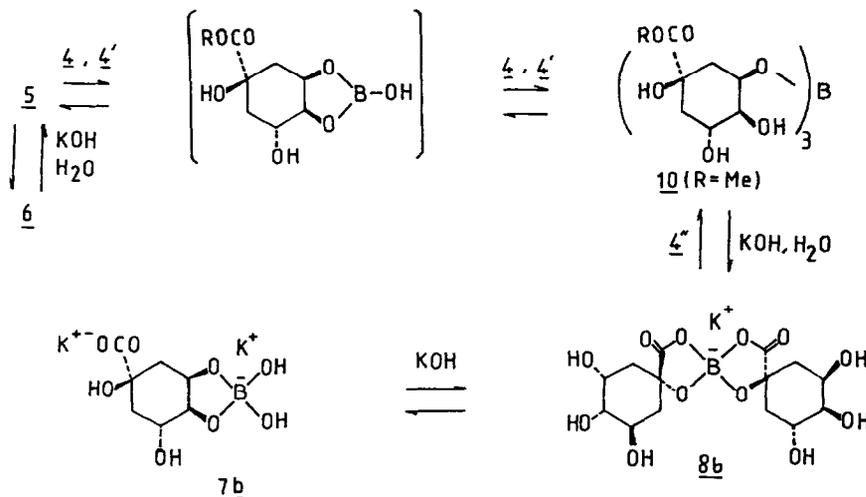
Les signaux du spectre de RMN ^{13}C sont systématiquement déblindés par rapport à ceux de l'acide quinique, ou de son ester et sont à des δ voisins de ceux du sel de potassium (tableau 4).

Tableau 4: Déplacements chimiques en RMN ^{13}C des composés 4, 4', 4'', 4''', 7b, 8b et 10 (D_2O)

<u>4</u>	<u>4'</u>	<u>4''</u>	<u>4'''</u>	<u>7b</u>	<u>8b</u>	<u>10</u>	attribution
178,5	176,7	182,9	175,9	181,0	{ 181,8 181,1	157,7	C_7
76,5	76,4	78,3	73,7	76,8	80,2	77,0	C_1
75,7	75,3	76,9	80,3	75,2	75,2	75,5	C_4
70,9	70,5	71,8	71,0	70,2	{ 70,5 70,2	72,0	C_5
67,2	67,3	68,2	207,7	66,9	{ 67,1 66,4	69,5	C_3
	54,1					53,0	CH_3
41,1	40,8	42,3	39,2	40,5	{ 40,7 40,4	39,8	C_6
37,6	37,5	38,7	47,1	37,2	40,2	36,8	C_2

L'attribution des pics de l'acide quinique a été effectuée en comparant les spectres avec couplage $J_{\text{C-H}}$ et découplé : les atomes C_7 et C_1 résonnent sous la forme de singulets, alors que dans le spectre couplé les atomes C_3 , C_4 et C_5 donnent lieu à des doublets et C_2 , C_6 à des triplets. Des trois atomes C_3 , C_4 , C_5 , le signal le plus déblindé doit cor-

respondre à l'atome C_4 ^{10,11}. L'attribution des signaux aux atomes C_3 et C_5 a été effectuée en comparant les spectres de l'acide quinique à celui de l'acide déhydroquinique 4'' (tableau 4). Ces attributions ont été confirmées, dans le cas de l'acide quinique, par un spectre de corrélation RMN $^1H/^{13}C$ ¹².



SCHEMA 4

Nous n'avons pas séparé à partir des mélanges d'acide borique, d'ester 4' et de potasse (exp. i, tabl. 2), un produit dont le spectre de RMN ^{11}B présente un seul pic à $\delta = 10,0 \pm 0,5$, compatible avec un spiranne 8. Cependant, les spectres protoniques des différentes fractions montrent que la fonction ester a été, en grande partie saponifiée. En fait, le spiranne a été obtenu seul, puis isolé, en faisant réagir l'acide borique sur deux équivalents d'acide quinique, en présence d'un équivalent de potasse (exp. j). Il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline dont le spectre IR comporte une bande d'absorption $\nu_{C=O}$ large à $1720-1730 \text{ cm}^{-1}$, en accord avec une structure élaborée à partir de la fonction α -hydroxyacide 8. L'analyse élémentaire et le spectre de RMN 1H sont compatibles avec le monohydrate 8b (schéma 4). En RMN ^{13}C , les signaux des atomes participant aux liaisons B-O-C sont nettement déblindés par rapport à ceux de l'acide quinique ou de son ester méthylique. La différence est moindre par rapport aux signaux des mêmes atomes dans le sel de potassium 4''. Les autres atomes du reste acide quinique sont à peu près à même δ que dans l'acide libre ou l'ester, à l'exception toutefois de l'atome C_2 pour lequel on observe un déblindage de plus de 2 ppm. Remarquons, pour les atomes C_7 , C_5 , C_3 et C_6 la présence de deux pics d'inégale intensité, liés sans doute à l'existence de deux diastéréoisomères 8b₁ et 8b₂ (Figure 1).

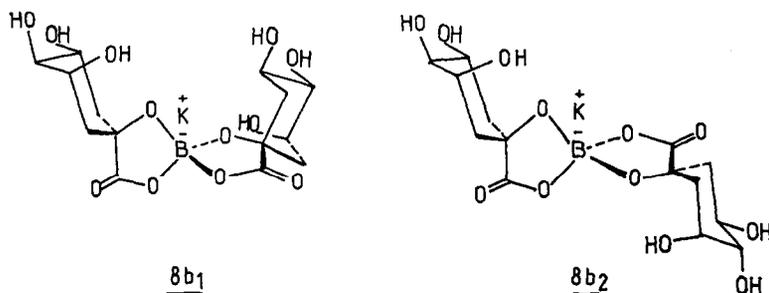
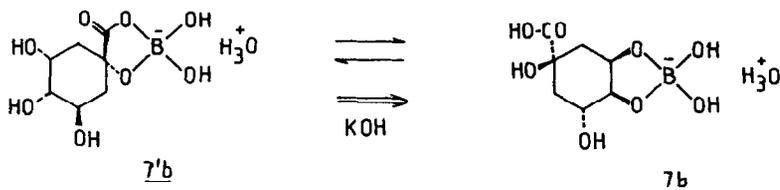


figure 1 : les deux diastéréoisomères du composé **8b**

- **Composé responsable du signal à $\delta = 19.5 (\pm 0.5)$:**

A partir du mélange réactionnel (exp. i, tab. 2) une poudre hygroscopique a été isolée, après élimination des borates **7b** et **8b**. Elle est soluble dans l'acétone et ses spectres de RMN ^1H et ^{13}C , en solution dans D_2O , sont pratiquement identiques à ceux du quinate de méthyle (tableau 2). Cependant, le spectre de RMN ^{11}B présente un singulet à $\delta = 19.5$. De plus, le R_f en chromatographie sur couche mince de silice, avec pour éluant un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétone, est nettement différent de celui du quinate de méthyle. L'analyse élémentaire est compatible avec le triester **10** (schéma 4). En solution dans l'eau, ce composé est vraisemblablement en équilibre avec l'acide borique et le quinate de méthyle, cet équilibre pouvant être déplacé vers le triester en solution dans l'acétone ; le triester pourrait constituer la plaque tournante des équilibres reliant les acides borique et quinique aux borates **7b** et **8b** (schéma 4).

Il est surprenant que le composé monocyclique **7b** se forme à partir des fonctions α -diol et non α -hydroxyacide, comme le spiranne **8b**. Ce résultat signifie qu'en cas d'équilibre entre les acides correspondant à **7b** et **7'b**, celui-ci est entièrement déplacé vers la première espèce. En termes d'acidité, le groupe carboxylique de **7b** est un acide plus fort que le borate **7'b** (schéma 5).



SCHEMA 5

La quantité de borate **7b** augmente avec la basicité, ce qui confirme les observations antérieures concluant à la stabilité des borates monocycliques aux pH voisins de 10^{6,7}. En revanche, le maximum de stabilité du spiranne **8b** doit se situer à un pH neutre, compte tenu de la stoechiométrie. Sa présence est même observée en l'absence de potasse. En effet,

le spectre de RMN ^{11}B de la solution aqueuse d'un mélange d'acide borique et de deux équivalents de quinate de méthyle, présente le signal intense de l'acide borique (ou d'un borane acyclique) et un signal large et peu intense, attribuable à un spiranne 8b.

III - CONCLUSION

Les résultats exposés dans ce travail s'insèrent dans un ensemble de recherches se fixant pour but d'élucider les équilibres, souvent subtils, qui s'établissent dans les solutions aqueuses d'acide borique en présence de molécules polyhydroxylées ; ils suggèrent l'existence de boranes acycliques qui pourraient jouer en phase aqueuse un rôle analogue à celui mis en évidence dans le cas d'équilibres en solvants aprotiques ⁸.

Par ailleurs, l'isolement des composés 7b et 8b montre que les borates pourraient servir de groupement protecteur des fonctions hydroxyle des acides shikimique et quinique, et de précurseurs intéressants pour la synthèse de molécules biologiquement actives plus élaborées.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Techniques utilisées

Les spectres de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WH 90 (22,63 MHz). Le dioxane-1,4 a été utilisé comme référence externe. Des écarts systématiques, allant jusqu'à 1-2 ppm, ont été observés entre les spectres d'un même produit à des concentrations différentes. Ce phénomène peut être dû à des ponts hydrogène qui influent sur les $\delta^{13}\text{C}$ des atomes de carbone correspondants.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (60 MHz). Le TMS a été choisi comme référence interne.

Les spectres de RMN ^{11}B ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC80 (25,709 MHz). Le complexe $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a été utilisé comme référence externe.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 783 ou 883.

Nous remercions vivement MM. Tran Lé Trang, A. Dail'Ava, G. Pelletier, J.D. Bastide pour leur assistance technique, ainsi que les services de microanalyse du CNRS de Toulouse et Lyon.

2 - Préparation des solutions : Les mélanges ont été préparés par pesée directe. Un léger échauffement a été observé lors de la dissolution dans l'eau. Les concentrations des solutions sont voisines de 1 mole/litre.

3 - Isolement du composé 2 : 0,2g d'acide shikimique (0,001 mole) et 0,017 g d'acide borique (0,0005 mole) sont dissous dans 1 ml d'eau. 0,03 g de potasse sont ajoutés. Un léger échauffement est observé. RMN ^{11}B : $\delta = 19,9$. L'eau est chassée sous vide : une poudre blanche et brillante est obtenue qui est purifiée par dissolution dans l'eau et réprécipitation par l'acétone.

RMN ^1H (D_2O , 60 MHz, TMS) : 6,5 (m, H-C=, 2H) ; 4,8 (s, HO) ; 4,4-3,5 (m, CH-O-, 6H) ; 2,8-2,1 (m, CH_2 , 4H). RMN ^{11}B (D_2O) : 19,8. RMN ^{13}C (tableau 3).

IR (pastille de KBr) : 1700 ($\nu\text{C}=\text{O}$ de COOH) ; 1650 ($\nu\text{C}=\text{C}$) ; 1560 ($\nu\text{C}=\text{O}$ de COO^-)

Analyse : dihydrate de 2 : $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{13}\text{BK}$, M = 448 ; calc. % C 37,50, H 4,91, B 2,45, K 8,70 ; tr. C 37,37, H 4,75, B 2,68, K 8,90.

4 - Isolement du composé 7b : 0,6g de quinate de méthyle et 0,19g d'acide borique (0,003 mole) et 0,67g de potasse (0,006 mole) sont dissous sous agitation dans 5 ml d'eau. La solution est reprise par 10 ml d'acétone : une huile jaune se forme. Après décantation, elle est séchée sous 0,01 torr. Une poudre beige est finalement obtenue. Elle est purifiée par dissolution dans 15 ml de méthanol et réprécipitation par 20 ml d'acétone. L'huile obtenue, trai-

tée de la même manière, se transforme à nouveau en une poudre beige-clair Rdt : 73 %.

RMN ^{11}B (D_2O) : 5,33 (pic fin). RMN ^1H (60 MHz, D_2O) : 4,2 (m, CH-O-, 2H) ; 3,7 (m, CH-O-, 1H) ; 2,0 (m, CH_2 , 4H). RMN ^{13}C (tableau 4)

IR (pastille de KBr) : 1600 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$ de COO^-)

Analyse : dihydrate de 7b : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_{10}\text{BK}_2$; calc. % C 24,11, H 4,30, B 3,15, K 22,41 ; tr. C 23,55, H 3,92, B 2,73, K 23,52

5 - *Isolément du spiranne 8b* : 1,67 g d'acide quinique (0,09 mole) et 0,27 g d'acide borique (0,045 mole) et 0,24 g de potasse (0,045 mole) sont dissous dans 5 ml d'eau. Un échauffement assez sensible se produit. RMN ^{11}B : δ - 10,5. La solution est reprise par 30 ml d'acétone : une huile précipite qui est décantée après quelques heures, lavée à l'acétone et séchée ($60^\circ/0,01$ torr). Une pâte filandreuse est obtenue qui est lavée avec 20 ml de méthanol : elle se transforme en une poudre blanche microcristalline. Le filtrat est repris par 20 ml d'acétone : une seconde récolte de précipité se sépare que l'on réunit à la première. L'ensemble est filtré, lavé à l'acétone et séché sous 0,01 torr. Rdt : 70%

RMN ^{11}B (D_2O) : δ - 10,3. RMN ^1H (60 MHz, D_2O , TMS) : 4,3 (s, large, HO) ; 3,9 (m, CH-O-) ; 3,3 (m, CH-O-) ; 1,7 (m, CH_2). RMN ^{13}C (tableau 4)

IR (pastille de KBr) : 1725 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$)

Analyse : pour le monohydrate de 8b, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{13}\text{BK}$: calc. % C 37,50, H 4,91, B 2,45, K 8,70 ; tr. C 37,55, H 5,30, B 2,06, K 9,58

6 - *Isolément du composé 10* : 0,36 g d'acide borique (0,005 mole), 2,25 g de quinate de méthyle (0,01 mole) et 0,31 g de potasse (0,005 mole) sont dissous dans 5 ml d'eau. RMN ^{11}B : 19,5 (large et intense), 10,3 (plus fin et intense), 6,6 (plus fin et intense). La solution est reprise par 40 ml d'acétone : une huile mêlée à une poudre précipite. L'huile est décantée, lavée à l'acétone et séchée à 50°C sous 0,01 torr. Elle se transforme en une poudre amorphe. Le filtrat est séparé de la poudre par centrifugation, puis est débarassé du solvant sous 0,01 torr : une huile très visqueuse est obtenue. Reprise par 15 ml d'acétone, elle abandonne un peu de poudre insoluble qui est séparée par centrifugation. Après évaporation de l'acétone, une poudre amorphe et très hygroscopique est finalement obtenue.

RMN ^{11}B (D_2O) : δ - 19,7. RMN ^1H (60 MHz, D_2O) : 5,0 (s, HO) ; 4,3-3,6 (m, CH-O-) ; 4,0 (s, CH_3O) ; 2,3 (m, CH_2). RMN ^{13}C (D_2O) (tableau 4). Spectre RMN ^1H du quinate de méthyle (60 MHz, D_2O) : 5,0 (s, HO) ; 4,6-3,6 (m, CH-O-) ; 4,0 (s, CH_3O) ; 2,4 (m, CH_2).

Analyse pour 10 : $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{18}\text{B}$; calc. % C 46,00, H 6,23, B 1,75 ; tr. C 46,47, H 6,47, B 1,46

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - B. Ganem, *Tetrahedron* 1978, 34, 3353
- 2 - C. Anding, "Recherche en Biotechnologie", Champs du Monde, Ed. spec. n°3, Rhône-Poulenc Agrochimie 1985, p. 52
- 3 - D.A. Mc Gowan et G.A. Berchtold, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104 7036 ; P. A. Bartlett et L.A. Mc Quaid, *ibid.* 1984, 106, 7854 ; Chia-Yu P. Teng, Y. Yukimoto et B. Ganem, *Tetrahedron Letters* 1985, 24, 21
- 4 - J.J. Lee, P.M. Dewick, C.P. Gorst-Allman, F. Spreafico, C. Kowal, C.J. Chang, A.G. Mc Innes, J.A. Walter, P.J. Keller et H.G. Floss, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5426
- 5 - J. Boëseken, *Advan. in Carbohydrate Chem.* 1949, 4, 189 et références incluses ; H. Steinberg, *Organoboron Chemistry*, Inter. Science Publish, New York 1964, 1, 217
- 6 - W.G. Henderson, M.J. How, G.R. Kennedy et E.E. Mooney, *Carbohydrate Research* 1973, 28, 1
- 7 - M. Van Duin, J.A. Peters, A.P.G. Kieboom et H. Van Bekkum, *Tetrahedron* 1984, 40, 2901, *ibid.* 1985, 41, 3411 et références incluses
- 8 - L. Lamandé, D. Boyer et A. Munoz, *J. organometal. Chem.* 1987, 329, 1
- 9 - H. Nöth et B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1978
- 10 - J.D. Roberts, F.J. Weigert, J.I. Kroschwitz, H.J. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 1338 ; E. Delfourne, L. Gorrichon et C. Zedde, *Tetrahedron Letters* 1988, 29, 4555
- 11 - S.H. Grover, J.B. Stothers, *Can. J. Chem.* 1974, 52, 870
- 12 - J. Véronique, *Thèse de l'Université Paul Sabatier* 1988, n° 332